

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-049121

(43)Date of publication of application : 18.02.1997

(51)Int.Cl. D01F 6/92
C08L 67/02
D01F 6/62
D03D 1/00
D03D 15/00
D21F 1/10
D21F 7/08
// (C08L 67/02
C08L 27:12)

(21)Application number : 08-051774 (71)Applicant : TORAY IND INC
TORAY MONOFILAMENT CO LTD
(22)Date of filing : 08.03.1996 (72)Inventor : MASUDA TOYOHICO
MAEDA YUHEI
HORII KEI
IWAMA TADANORI

(30)Priority
Priority number : 07130141 Priority date : 29.05.1995 Priority country : JP

(54) POLYESTER COMPOSITION, MONOFILAMENT AND WOVEN FABRIC FOR INDUSTRIAL USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both a polyester fiber having excellent stain-proofing properties and hydrolytic resistance and a required and sufficient strength as various industrial woven fabrics, etc., and a composition therefor.

SOLUTION: This polyester composition comprises a polymer component containing 99.9-70wt.% polyester having ≤ 10 equiv./106g terminal carboxyl group concentration and 0.1-30wt.% copolymer of propylene and vinylidene fluoride and further contains 0.005-1.5wt.% carbodiimide compound in an unreacted state therein. Furthermore, the polyester monofilament or multifilament yarn or industrial woven fabric such as a canvas for a papermaking dryer, a papermaking wire, a filter or a conveyor net used in a bonding process for heat bonding a nonwoven fabric using the monofilament is composed of the polyester composition comprising the polymer component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3614969

[Date of registration]

12.11.2004

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-49121

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 6/92	3 0 7		D 0 1 F 6/92	3 0 7 D
C 0 8 L 67/02	L P A		C 0 8 L 67/02	L P A
D 0 1 F 6/62	3 0 2		D 0 1 F 6/62	3 0 2 E
D 0 3 D 1/00			D 0 3 D 1/00	Z
15/00			15/00	A
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-51774

(22) 出願日 平成8年(1996)3月8日

(31) 優先権主張番号 特願平7-130141

(32) 優先日 平7(1995)5月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(71) 出願人 000219288

東レ・モノフィラメント株式会社

愛知県岡崎市昭和町字河原1番地

(72) 発明者 増田 豊彦

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

(72) 発明者 前田 裕平

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

(74) 代理人 弁理士 香川 幹雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル組成物、モノフィラメントおよび工業用織物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 各種工業用織物等として、優れた防汚性と耐加水分解性を兼ね備え、かつ必要十分な強度を有するポリエステル繊維、及びその組成物を提供する。

【解決手段】 4フッ化エチレン、6フッ化プロピレンおよびフッ化ビニリデンとの共重合体を0.1~30重量%含有するポリエステル組成物、ポリエステルモノフィラメントおよび該モノフィラメントを用いたマルチフィラメントあるいは抄紙ドライヤーキャンバス、抄紙ワイヤー、フィルターもしくはサーマルボンド法不織布熱接着工程用コンベアネット等の工業用織物。ないしは、ポリマ成分が、末端カルボキシル基濃度が10当量/10⁶g以下のポリエステル99.9~70重量%と、4フッ化エチレン、6フッ化プロピレンおよびフッ化ビニリデンとの共重合体を0.1~30重量%含有し、該ポリマ成分が未反応の状態のカルボジイミド化合物を0.005~1.5重量%含有するポリエステル組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステル 99.9～70 重量%と、4 フッ化エチレン、6 フッ化プロピレンおよびフッ化ビニリデンを主体とする共重合体を 0.1～30 重量%含有することを特徴とするポリエステル組成物。

【請求項 2】 ポリエステルの末端カルボキシ基濃度が 10 当量/10⁶ g 以下であり、該ポリエステル組成物が未反応の状態のカルボジイミド化合物を 0.005～1.5 重量%含有する請求項 1 記載のポリエステル組成物。

【請求項 3】 ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである請求項 1、2 のいずれか 1 項記載のポリエステル組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のポリエステル組成物からなるポリエステル繊維。

【請求項 5】 請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のポリエステル組成物からなるポリエステルモノフィラメント。

【請求項 6】 モノフィラメントの繊維軸方向に垂直な断面の形状が円もしくは扁平である請求項 5 記載のポリエステルモノフィラメント。

【請求項 7】 織物を構成する緯糸または経糸の少なくとも一部に、請求項 4～6 のいずれか 1 項記載のポリエステル繊維を使用した工業用織物。

【請求項 8】 工業用織物が、抄紙ドライヤーキャンバス、抄紙ワイヤー、フィルターもしくはサーマルボンド法不織布熱接着工程用ネットコンベアである請求項 7 記載の工業用織物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、防汚性に優れ、さらには優れた防汚性と耐加水分解性とを兼ね備えたポリエステル組成物、ポリエステル繊維、ポリエステルモノフィラメントおよび該ポリエステルモノフィラメントを用いた工業用織物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエステルは、優れた抗張力・耐酸性・寸法安定性を有するため、各種工業用部品、衣料用および工業用繊維材料、各種織物などに広く使用されてきた。例えば、モノフィラメントとして、抄紙ドライヤーキャンバス、サーマルボンド法不織布の熱接着工程用ネットコンベア、抄紙ワイヤー、フィルター、各種ブラシ、筆毛、印刷スクリーン紗などに用いられてきた。

【0003】しかしながら、ポリエステル製品は、汚れやすいことと、高温・高湿度雰囲気下で加水分解を起こしやすいという問題を有していたため、従来から種々の改善が行われてきた。

【0004】汚れやすい例として、例えば、ポリエステルモノフィラメント製の抄紙ワイヤー（パルプの漉上げ工程用織物）や抄紙ドライヤーキャンバス（紙の乾燥工

程用織物）等では、木材ピッチ、回収古紙に使用されていた糊剤、パルプ、製紙原液中に添加されている添料、サイズ剤、紙力増強剤、インクなどからなる汚れが付着・蓄積するため、これらワイヤーおよびキャンバスの洗浄を頻繁に行なうことを余儀なくされる。また、例えば、サーマルボンド法不織布の熱接着工程用ネットコンベアでは融着したポリエチレン等がベルト布に付着・蓄積したものが、別の不織布製品に付着して製品品位が低下したりするなどの問題が有していた。更に、フィルターに用いた場合、汚れ付着のためにケーキの剥離性が悪く、濾過効率が低くなるという問題を有していた。

【0005】従って、ポリエステルの汚れやすいという欠点を改善するため、例えば、フッ素を含有する化合物でポリエステル繊維を後処理する技術（特開昭 52-5400 号公報、特開昭 58-46123 号公報）、ポリエステルにパーフルオロアルキルスルホン酸塩（モノマー）を添加する技術（特開昭 59-66449 号公報）、ポリエステルにエチレンとモノクロルトリフルオロエチレンをブレンドする技術（特開平 5-302212 号公報）などが知られている。

【0006】一方、加水分解しやすい例としては、例えば、ポリエステルモノフィラメントを抄紙ドライヤーキャンバスの構成素材として使用した場合は、使用中にポリエステルモノフィラメントが加水分解劣化による強度低下を起こすため、長期間の使用に耐えることが困難であった。このため、このポリエステルモノフィラメントの耐加水分解性を改善するための種々の提案がなされてきた。

【0007】ポリエステルモノフィラメントの耐加水分解性を向上させるための手段の一例として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン 1、ポリスチレン等を特定量添加するポリエステルモノフィラメント（特開昭 51-136923 号公報）が知られているが、この技術で得られるものフィラメントは強度が低く、かつ耐加水分解性が向上効果も小さく、実用的でない。

【0008】また、エポキシ化合物を添加してポリエステルの加水分解性を向上せしめる方法が知られている。例えば、ポリエステルにグリシジルフタルイミドを添加する方法（特公昭 61-4843 号公報）、ポリエステルのアルカリ金属の存在下、エポキシ化合物を添加する方法（特公昭 61-42728 号公報）、ポリエステルのオキサゾリン化合物を方法（特公昭 63-8133 号公報、特公昭 61-48531 号公報、特公昭 61-57182 号公報、特公昭 57-161122 号公報、特公昭 61-48532 号公報）が知られており、それなりの耐加水分解性向上効果は得られるが、現在求められている高いレベルの耐加水分解性を満足することはできない。

【0009】また、カルボジイミド化合物を添加するこ

とによりポリエステル耐加水分解性を向上せしめる方法が知られている。例えば、モノまたはビスカルボジイミド化合物を添加し、短時間で混練紡糸し未反応カルボジイミドを含有しないフィラメントを形成させる方法

(特開昭 50-95517 号公報)、分子内に 3 個以上のカルボジイミド基を有するポリカルボジイミド化合物を添加する方法(特公昭 38-15220 号公報)、カルボキシル末端基がカルボジイミドとの反応でキャップされ、遊離のモノ及び／又はビスカルボジイミド化合物 30～200ppm と遊離のポリカルボジイミド又はなお反応性を有するポリカルボジイミド基を含む反応生成物を少なくとも 0.02 重量%含有するポリエステル繊維及びフィラメント(特開平 4-289221 号公報)が提案されている。また、特定量のリンを含むポリエステルに特定のカルボジイミド化合物を添加する工業用ポリエステルモノフィラメントの製造方法(特開昭 57-205518 号公報)および特定のカルボジイミド化合物を未反応の状態に特定量残存させた抄紙キャンバス用ポリエステルモノフィラメント(特開昭 58-23916 号公報)を提案するなど種々の改善がなされてきた。さらに、本願発明者らは、本願の組成物およびモノフィラメントの構成要件の一つである、ポリマ成分が、末端カルボキシル基濃度が 10 当量/10⁶g 以下のポリエステルと、弗素原子を含有しない熱可塑性ポリマからなり、該ポリマ成分が未反応の状態のカルボジイミド化合物を特定量含有するポリエステル組成物およびポリエステルモノフィラメントを提案し、近年要求される極めて高いレベルの耐加水分解性ポリエステルを提供することを可能にした(特開平 7-258524 号公報)。また、ポリエステルに優れた防汚性と耐加水分解性の両性能を同時に発現せしめる技術として、末端カルボキシル基濃度が 10 当量/ポリエステル 10⁶g 以下であって、カルボジイミド化合物を未反応の状態に 0.005～1.5 重量%含有し、かつエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体等の出願時点で入手可能な弗素系重合体を 0.01～30 重量%含有したポリエステルモノフィラメント(国際公開番号 WO 92/07126 号公報)を提案し広く使用されてきた。

【0010】しかしながら、近年、資源保護の見地から回収古紙のリサイクルの普及による抄紙ワイヤーおよび抄紙ドライヤーキャンバスへの古紙由来の汚れ付着の増加、および紙の生産性を高めるための抄紙速度アップに伴うドライヤー温度の高温化が進み、従来より更に優れた防汚性と耐加水分解性を兼ね備えたポリエステル素材の提供が強く求められるようになった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記した要求に鑑み、従来のものより更に一層優れた防汚性と極めて高いレベルの耐加水分解性を兼ね備えたポリエステル組成物、ポリエステル繊維、ポリエステルモノフィラメン

トおよび該ポリエステルモノフィラメントを使用した各種工業用織物、抄紙用ドライヤーキャンバスに関するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の前記した目的は、新規な弗素樹脂を使用した技術、すなわち、

1. ポリエステル 99.9～70 重量%と、4 フッ化エチレン、6 フッ化プロピレンおよびフッ化ビニリデンを主体とする共重合体を 0.1～30 重量%含有することを特徴とするポリエステル組成物、ポリエステル繊維、ポリエステルモノフィラメント、工業用織物、抄紙ドライヤーキャンバス、抄紙ワイヤー、フィルターもしくはサーマルボンド法不織布熱接着工程用ネットコンベアないしは、

2. ポリエステルの末端カルボキシル基濃度が 10 当量/10⁶g 以下であり、該ポリエステル組成物が未反応の状態のカルボジイミド化合物を 0.005～1.5 重量%含有する上記のポリエステル組成物、ポリエステル繊維、ポリエステルモノフィラメント、工業用織物、抄紙ドライヤーキャンバス、抄紙ワイヤー、フィルターもしくはサーマルボンド法不織布熱接着工程用ネットコンベアないしは、3. ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである上記のポリエステル組成物、ポリエステル繊維、ポリエステルモノフィラメント、工業用織物、抄紙ドライヤーキャンバス、抄紙ワイヤー、フィルターもしくはサーマルボンド法不織布熱接着工程用ネットコンベアによって達成される。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明のポリエステルはポリエチレンテレフタレート(以下、PET という)、およびポリブチレンテレフタレートを主体とするものが好ましく、PET がより好ましいものであるが、そのジカルボン酸成分の一部をイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、スルホン酸金属塩置換イソフタル酸などで置き換えてもよく、グリコール成分の一部をジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ポリアルキレングリコールなどで置き換えてもよい。更に、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメリット酸、トリメシン酸、硼酸などの鎖分岐剤を少量併用することもできる。

【0014】また、好ましいポリエステルとしては上記のポリエステル以外に、ポリエチレンナフタレートおよびポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレートを挙げることができるが、そのジカルボン酸成分の一部をイソフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、スルホン酸金属塩置換イソフタル酸などで置き換えてもよく、グリコール成

分の一部をジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、ポリアルキレングリコールなどで置き換えてもよい。また本発明に使用するポリエステルには、酸化チタン、酸化ケイ素、炭酸カルシウム、チッ化ケイ素、クレー、タルク、カオリン、ジルコニウム酸などの各種無機粒子や架橋高分子粒子、各種金属粒子などの粒子類のほか従来公知の抗酸化剤、金属イオン封鎖剤、イオン交換剤、着色防止剤、耐光剤、難燃剤、包接化合物、帯電防止剤、各種着色剤、ワックス類、シリコンオイル、各種フッ素系界面活性剤、各種強化繊維類などが添加されていてもよい。

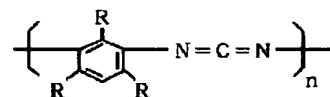
【0015】該ポリエステルの極限粘度は、通常は0.6以上であればよいが、0.7以上あると、強度に優れるため好ましい。ここで極限粘度はオルソクロロフェノール溶液中25℃で測定した粘度より求めた極限粘度であり、 $[\eta]$ で表わされる。該ポリエステルの末端カルボキシル基濃度が10当量/10⁶g以下であると耐加水分解性が良好なものとなるため好適である。(末端カルボキシル基濃度はPohlにより、Anal. Chem., 24 1614 (1954)に記載された方法で測定される。)末端カルボキシル基濃度が10当量/10⁶g以下のポリエステル組成物およびポリエステルモノフィラメントを得るには、末端カルボキシル基濃度が10当量/10⁶gより多いポリエステルの固相重合することで、末端カルボキシル基濃度を10当量/10⁶g以下にしてもよく、また、熔融状態のポリエステルの、モノまたはジエポキシ化合物、あるいはモノまたはビスオキサゾリン化合物、あるいはカルボジイミド化合物を適量反応させてもよいが、本発明のポリエステル組成物、ポリエステル繊維、ポリエステルモノフィラメント等が未反応のカルボジイミド化合物を0.005重量%以上含有するものである場合には、カルボジイミド化合物を使用するのが有利である。

【0016】カルボジイミド化合物としては、1分子中に1個または2個以上のカルボジイミド基を有する化合物であればいかなるものでもよいが、例えば、N, N'-ジ-orthoトリイルカルボジイミド、N, N'-ジフェニルカルボジイミド、N, N'-ジオクチルデシルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジメチルフェニルカルボジイミド、N-トリイル-N'-シクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジ-tert.-ブチルフェニルカルボジイミド、N-トリイル-N'-フェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-アミノフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-シクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-トリイルカルボジイミド、p-フェニレン-ビス-ジ-orthoトリイルカルボジイミド、p-フェニレン-ビス-ジシク

ロヘキシルカルボジイミド、ヘキサメチレン-ビス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、エチレン-ビス-ジフェニルカルボジイミド、下記一般式で示される芳香族ポリカルボジイミドなどが挙げられる。

【0017】

【化1】



(式中のRは水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表し、nは2~20の整数を表す)

これらのカルボジイミド化合物の中から1種または2種以上の化合物を任意に選択しポリエステルの含有させればよいが、ポリエステルの添加後の安定性から、芳香族骨格を有する化合物が有利な傾向にあり、中でもN, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジ-tert.-ブチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジメチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-orthoトリイルカルボジイミドなどが有利な傾向にあり、特にN, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド(以下、TICという)が好適である。

【0018】本発明のポリエステル組成物、ポリエステル繊維あるいはポリエステルモノフィラメントのポリマ成分が、未反応の状態の該カルボジイミド化合物を0.005重量%以上、1.5重量%以下含有するものであると、耐加水分解性が優れたものとなるため好適である。また、未反応の状態の該カルボジイミド化合物の含有量が、0.01重量%以上、1.2重量%以下であると更に好適である。未反応の状態の該カルボジイミド化合物の含有量が0.005重量%より少ない場合は耐加水分解性を一層向上させる効果が少なく、1.5重量%より多い場合は物性が低下しやすくなる。ここで、本発明における未反応の状態のカルボジイミド化合物の含有量は、ポリマ成分に対する外割りの重量%である。

【0019】本発明にいうポリエステル組成物、ポリエステル繊維あるいはポリエステルモノフィラメント中の未反応の状態のカルボジイミド化合物の含有量は次の方法で測定したものである。

(1) 100mlメスフラスコに試料約200mgを秤取る。

(2) ヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルム(容量比1/1)2mlを加えて試料を溶解させる。

(3) 試料が溶解したら、クロロホルム8mlを加える。

(4) アセトニトリル/クロロホルム(容量比9/1)を徐々に加えポリマを析出させながら100mlとする。

(5) 試料溶液を目開き0.45μmのディスクフィルターで濾過し、HPLCで定量分析する。HPLC分析

条件は次の通り。

カラム：Inertsil ODS-2 4.6mm
×250mm

移動相：アセトニトリル／水（容量比94／6）

流量：1.5ml/min.

試料量：20μl

検出器：UV（280nm）

ポリエステルに未反応の状態の該カルボジイミド化合物を0.005重量%以上、1.5重量%以下含有させるには、原料となるポリエステルの末端カルボキシル基濃度および反応条件などから、反応後のポリエステル中の、未反応で残存する該カルボジイミド化合物が0.005重量%以上、1.5重量%以下の濃度になる量の該カルボジイミド化合物をポリエステルに添加し、反応させればよい。本発明のポリエステル組成物、ポリエステル繊維あるいはポリエステルモノフィラメントが、未反応の状態の該カルボジイミド化合物を0.005重量%以上、1.5重量%以下含有するものである場合には、本発明の効果を効率よく発現させるために、ポリエステル中にリン化合物を、リン原子として50ppm以下で、かつ下記の一般式の範囲内の量含有させることができる。

$$5 \times 10^{-3} \leq P \leq M + 8 \times 10^{-3}$$

（式中のPはポリエステルを構成する二塩基酸に対するリン原子のモル%であり、Mはポリエステル樹脂中の金属で、周期律表II族、VII族、VIII族でかつ第3、4周期の内より選択された1種もしくは2種以上の金属原子のポリエステルを構成する二塩基酸に対するモル%である。また、M=0であってもよい。）

【0020】本発明で用いる4フッ化エチレン、6フッ化プロピレンおよびフッ化ビニリデンを主体とする共重合体（以下、フッ素系三元共重合体という）は、4フッ化エチレン、6フッ化プロピレンおよびフッ化ビニリデンの3成分が共重合されていれば該3成分の共重合比率はいかなるものでもよいが、4フッ化エチレン5～80モル%、6フッ化プロピレン2～35モル%およびフッ化ビニリデン5～90モル%からなるフッ素系三元共重合体が好ましく、4フッ化エチレン30～70モル%、6フッ化プロピレン10～30モル%およびフッ化ビニリデン10～50モル%からなるフッ素系三元共重合体がさらに好ましい。上記3成分に加えて他の成分を共重合したものでもよい。他の共重合成分としては、例えば、エチレンなどのα-オレフィン類、トリフルオロモノクロルエチレンおよびトリフルオロパーフルオロオキシエチレンなどを挙げることができる。該フッ素系三元共重合体の融点はおおよそ70℃～200℃の範囲であるが、100℃～190℃の融点を示すものが好ましい傾向にある。

【0021】該フッ素系三元共重合体の製造は、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法などの公知のラジカル重

合法により製造することができるが、工業的には乳化重合法、懸濁重合法が好適である。また、該フッ素系三元共重合体は市販品として、THV™（住友スリーエム（株）製品）が知られている。

【0022】本発明のポリエステル組成物、ポリエステル繊維およびポリエステルモノフィラメントに含まれる該フッ素系三元共重合体は、0.1重量%以上、30重量%以下であることが必要であり、0.3重量%以上、25重量%以下がより好ましく、0.5重量%以上、15重量%以下が更に好ましい。0.1重量%より少ない場合は防汚性が不十分であり、また30重量%より多い場合はモノフィラメントの物性を損なう。

【0023】ポリエステルとフッ素系三元共重合体との混合は、重縮合反応終了直後の熔融状態のポリエステルにフッ素系三元共重合体を添加し混練させる方法、ポリエステルのチップにフッ素系三元共重合体のチップあるいは粉末を添加・混合した後に混練缶あるいはエクストルダなどで混練させる方法などにより行うことができる。本発明のポリエステル組成物は上記した方法でポリエステルとフッ素系三元共重合体とを混練した後、任意の形状に成形することにより行なうことができる。また、本発明のポリエステル組成物、ポリエステル繊維およびモノフィラメント等が未反応のカルボジイミド化合物を含有する場合には、エクストルダの入り口またはベント部等から所定量のカルボジイミド化合物を添加しながら、該カルボジイミド化合物とポリエステルチップとフッ素系三元共重合体の所定量とをエクストルダ中で混練した後、任意の形状に成形することにより行なうことができる。例えば、ポリエステル繊維およびモノフィラメント等の場合には、ポリエステル、フッ素系三元共重合体および未反応のカルボジイミド化合物を予め溶融混練して作成したペレットを用いて、公知の方法で紡糸・延伸・熱セット等を行なう方法、あるいは、フッ素系三元共重合体および未反応のカルボジイミド化合物をエクストルダ中で混練した後、エクストルダ先端に設けた紡糸口金より紡出し、公知の条件で冷却・延伸・熱セットを行なう方法により製造する方法を挙げることができる。また紡出前に“スタティックミキサー”や“ハイミキサー”等の流線入替器を組み合わせ使用することもできる。

【0024】本発明のポリエステル組成物におけるフッ素系三元共重合体は、組成物が延伸を伴わない成形品の場合にはポリエステル樹脂中にフッ素系三元共重合体が複数の略粒子状に分散して存在し、繊維およびモノフィラメントのように延伸を受けたものである場合には、ポリエステル中で延伸方向に複数の細く寸断された筋状で存在する。

【0025】また本発明のポリエステル組成物、ポリエステル繊維およびポリエステルモノフィラメントには、ポリエステル、フッ素系三元共重合体、未反応カルボジ

イミド化合物以外に、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、各種ゴム、ポリウレタン等をブレンドすることもできる。

【0026】本発明のポリエステル繊維としては、マルチフィラメントおよびモノフィラメントである。

【0027】また、本発明のモノフィラメントとは、1本の単糸からなる連続糸である。

【0028】該ポリエステルの繊維軸方向に垂直な断面の形状（以下、断面形状もしくは断面という）は、円、扁平、正方形、半月状、三角形、5角以上の多角形、多葉状、ドッグボーン状、歯型などいかなる断面形状を有するものでもよい。本発明のモノフィラメントを工業用織物の構成素材として用いる場合には、該モノフィラメントの断面形状が円もしくは扁平の形状が好ましい。特に、該モノフィラメントが抄紙用ドライヤーキャンパスの経糸である場合には、防汚性を有効に発現させることとキャンパスの平坦性という観点から該モノフィラメントの断面形状が扁平なものが好ましく用いられる。本発明における扁平とは、楕円、正方形もしくは長方形のことであるが、数学的に定義される正確な楕円、正方形もしくは長方形以外に、概ね楕円、正方形もしくは長方形に類似した形状、例えば正方形および長方形の4角を丸くした形状を含むものである。また、楕円の場合は、該楕円の中心で直角に交わる長軸の長さ（LD）と短軸の長さ（SD）とが次式を満足する関係にあり、正方形もしくは長方形の場合は、長方形の長辺の長さ（LD）と短辺の長さ（SD）とが次式を満足する関係にあることが好ましい。

$$1. 0 \leq LD/SD \leq 10$$

該モノフィラメント断面の重心を通る線分の長さは、用途によって適宜選択できるが、0.05～2.5mmの範囲が好ましい。また、糸の必要強度は用途により異なるが、概ね3.0g/デニール以上であることが好ましい。

【0029】また、本発明のポリエステル繊維およびポリエステルモノフィラメントは、ポリエステルとフッ素系三元共重合体とからなる単一構造系以外に、フッ素系三元共重合体を含まないポリエステルの芯成分とし、フッ素系三元共重合体を含有するポリエステルの鞘成分とする芯鞘複合構造系であってもよい。

【0030】本発明のポリエステルの組成物、ポリエステルの繊維およびポリエステルモノフィラメントは、不織布、ステーブルファイバーおよび綿状などの繊維状、コネクタ、自動車ワイパーなどの成形物、ボトル、フィルム、シート等いかなる形状の物でもよく、優れた防汚性と耐加水分解性とを有しているため、衣料用および各種工業用織物、電子部品、自動車部品、ボトル、フィルム、シート等に好ましく用いることができる。

【0031】本発明のポリエステルの繊維は、優れた防汚性あるいは優れた防汚性と耐加水分解性を有しているた

め、スキーウェア、柔道着、トレーニングウェア、サッカー・バレーボール等の各種スポーツ用ユニホーム等のスポーツ衣料およびクリーン作業着、食品業用作業着、エプロン、テーブルクロス、不織布製各種フィルターおよび高温の水蒸気中で滅菌消毒が行われる医療用着衣、医療器具等の用途に好適に用いることができる。

【0032】本発明の工業用織物とは、本発明のポリエステルモノフィラメントを少なくとも一部に使用した、抄紙ワイヤー（紙漉き用の網）、抄紙ドライヤーキャンパス、サーマルボンダ法不織布の熱接着工程用ネットコンベア、各種フィルター等のことであり、本発明のポリエステルモノフィラメントを少なくとも一部の構成素材として用いることにより、汚れにくく、洗浄により汚れの落ちやすい防汚性に優れた工業用織物あるいは防汚性と共に、高温・多湿な雰囲気で使用した時の加水分解劣化が大幅に抑制された工業用織物となる。

【0033】ここで抄紙ワイヤーとは、一重織、二重織および三重織など様々な織物として、紙の漉き上げ工程で使用される織物のことで長網あるいは丸網などとして用いられるものである。また、抄紙ドライヤーキャンパスとは、一重織、二重織および三重織など様々な織物として、抄紙機のドライヤー内で紙を乾燥させるために使用される織物のことである。また、サーマルボンダ法不織布の熱接着工程用ネットコンベアとは、不織布を構成する低融点のポリエチレンのような熱接着性繊維を融着させるために不織布を炉中に通過させるための織物であり、一重織、二重織などの織物である。

【0034】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明する。以下の実施例においては、本発明のポリエステルの組成物の好ましい形態例であるモノフィラメント、工業用織物の好ましい形態例である抄紙ドライヤーキャンパスおよびポリエステルの繊維の好ましい形態例であるタフタについて具体的に説明する。なお、以下の実施例における特性値は、各実施例の中で特に記さない限り、次に示す方法によって測定したものである。

【0035】1. モノフィラメントの防汚性評価

（1）汚染液の調整

タルク	1	重量部
アルキルケテンダイマー	0.5	重量部
アクリルアミド	0.5	重量部
水	98	重量部

（2）上記調整汚染液を300rpmで攪拌しながら、秤量済みのモノフィラメントを浴比1:5000で5秒間浸漬し70℃で1分間乾燥する操作を10回繰り返す、汚れ付着サンプルを得た。

（3）汚れの付着したサンプルを秤量し、汚れ付着量を求めた。

（4）汚れ量は、フッ素系三元共重合体を含有しないPETモノフィラメントの汚れ付着量を100とした時の

指数で比較した。

【0036】2. タフタの汚染・洗浄性評価

(1) 汚染剤

A. 油性汚染剤

(a) ステアリン酸	12.5重量%
(b) オレイン酸	12.5重量%
(c) 硬化油	12.5重量%
(d) オリーブ油	12.5重量%
(e) セチルアルコール	8.5重量%
(f) 固形パラフィン	21.5重量%
(g) コレステロール	5.0重量%
(h) カーボンブラック	15.0重量%

B. 乾性汚染剤

(a) 粘土	55.0重量%
(b) ポルトランドセメント	17.0重量%
(c) シリカゲル	17.0重量%
(d) 酸化第2鉄	0.5重量%
(e) n-デカン	8.75重量%
(f) カーボンブラック	1.75重量%

(2) 試験手順

A. 約45cm×45cmの試験試料を1枚採取する¹⁾。

【0037】B. 自動反転渦巻き式電気洗濯機の洗濯槽に40±2℃の0.2%弱アルカリ性合成洗剤(JIS K3371 弱アルカリ性・第1種)液25リットルを入れ、さらに試験試料と追加布²⁾を合わせた重さが約500gになるように調整した後、洗たく機の強条件で25分間洗濯する。

【0038】C. 試験試料と追加布を洗たく機付属の遠心脱水機³⁾に移し、約30秒間脱水後、再び常温水を満たした洗濯槽³⁾に移す。水をオーバーフローさせながら10分間すすぐ。この操作を2度繰返す。

【0039】D. 試験試料をしばらくに取り出し、たて方向を垂直にし、一辺を吊り下げて自然乾燥する。

【0040】E. 洗たく後の試験試料から5cm×10cmの試験片を5枚採取する。その内の1枚を汚染判定用標準試験片とする。

【0041】F. ラウンダメータ形洗たく試験機⁴⁾付属の450ml試験ビンに汚染液⁵⁾50mlと直径6.4mmのステンレス鋼球10個を入れて40±2℃に予熱する。

【0042】G. 試験ビンに、あらかじめ水で湿潤させた試験片4枚を入れて密閉し試験機に取り付けて40±2℃で20分間回転する。

【0043】H. 試験ビンから試験片を取り出し、約3リットルの常温水で1分間すすぎ、試験片をろ紙で押えて表面に付着している余分の汚れを取り除く。この操作をもう一度繰返し、水平状態で24時間以上放置して自然乾燥する。

【0044】I. 汚染後の試験片とE項の汚染判定用標

準試験片との間に見える色の開きと、汚染用グレースケールの各色票間に見える色の開きとを比較して、

汚染の程度を等級区分し、汚染性を4枚の平均値で表わす(1級(汚大)～5級(汚小))。

【0045】J. 引き続き、自動反転渦巻き式電気洗濯機の洗濯槽に40±2℃の0.2%弱アルカリ性合成洗剤(JIS K3371 弱アルカリ性・第1種)液25リットルを入れ、汚染後の試験片2枚と追加布²⁾を合わせた重さ500gの布を入れて、洗濯機の強条件で5分間洗う。

【0046】K. 試験試料と追加布を洗たく機付属の遠心脱水機に移し、約30秒間脱水後、再び常温水を満たした洗濯槽に移す。水をオーバーフローさせながら2分間水洗する。この操作を2度繰返す。

【0047】L. 試験片をしばらくに取り出し、ろ紙で軽く押さえて水を切り水平状態で自然乾燥する。

【0048】M. 汚染後の試験片とE項の汚染判定用標準試験片との間に見える色の開きと、汚染用グレースケールの各色票間に見える色の開きとを比較して、

洗浄の程度を等級区分し、洗浄性を2枚の平均値で表わす(1級(汚大)～5級(汚小))。

【0049】注 1) 洗たく中に端糸がほつれる場合は縁かがりミシンなどで端糸のほつれを防止する。

【0050】2) 約45cm×約45cmの試験試料と同程度の布を適当な枚数使用する。

【0051】3) 洗たく槽および脱水槽に洗剤が残らないように、あらかじめよく洗浄する。

【0052】4) JIS L0821に規定されているもの。

【0053】5) 弱アルカリ性合成洗剤(JIS K3371 弱アルカリ性・第1種)と次に示す汚染剤の重量比が7:3になるように秤量し、洗剤を乳鉢ですりつぶし、それに汚染剤を加えてねり合わせた後、少量の水を数回に分けて加えながらさらにねり合わせて、汚染剤濃度が0.075%になるように希釈する。汚染剤は、上記した油性汚染剤と乾性汚染剤を3:1の割合で十分混合したものを用いる。

【0054】3. モノフィラメントの撥水・撥油性 扁平(略長方形)断面モノフィラメントの接触角を次に示す方法で測定した。接触角が大きいほど撥水・撥油性が高いことを表す。

(1) (株)エルマ光学社製ゴニオメーター式接触角測定装置使用

(2) 水接触角: 蒸留水、油接触角: デカリン使用

(3) 液滴量: 5μl

(4) 測定温度: 20℃

【0055】4. モノフィラメントの引張試験

JIS L1013-1992に準拠して行なった。

(1) サンプルつかみ間隔 25cm

(2) 引張速度 30cm/min.

(3) 試験温度 20℃

【0056】5. モノフィラメントの耐加水分解性試験
モノフィラメントを100リットルオートクレープに入れ、121℃飽和水蒸気中で10日間、12日間、15日間処理した後、該処理後のモノフィラメントの強力を上記のモノフィラメントの引張試験により求め、処理前のモノフィラメントの強力と比較した強力保持率を耐加水分解性の尺度とした（以下、加水分解後の強力保持率という）。加水分解後の強力保持率が高いほど耐加水分解性が優れることを表す。

【0057】実施例1、比較実施例1

極限粘度0.93、末端カルボキシル基濃度13当量/10⁶gのPET乾燥チップを準備した（以下、PETチップという）。一方、フッ素系三元共重合体として4フッ化エチレン約60モル%、6フッ化プロピレン約20モル%およびフッ化ビニリデン約20モル%からなる共重合体（THVTM500G（住友スリーエム（株）製品）、融点約175℃、265℃荷重5KgにおけるMFR約10g/10分）（以下、THV500Gという）を準備した。本発明のポリエステル組成物の代表例として、次の方法でモノフィラメントの製造と評価を行った。

【0058】PETチップとTHV500Gチップとを、重量比でPET/THV500G=93/7の割合で混合してエクストルダに供給した。280℃で3分間溶融混練された溶融ポリマをギアポンプを経て紡糸パック内の濾過層および流線入替器（米国ケミックス社の「スターティックミキサー」）を通して扁平断面糸用紡糸口金より紡出した。紡出モノフィラメントを80℃の湯浴で冷却後、常法に従い合計5.0倍に延伸および熱セットを行ない、長辺0.56mm、短辺0.28mmの略長方形断面（扁平断面）のモノフィラメントを得た。このモノフィラメントの強度、接触角測定結果、防汚性の評価結果を表1に示す。比較のためにTHV50

OGを用いないこと以外は実施例1と同様に行なって得たモノフィラメントの結果を比較実施例1として表1に併示する。

【0059】実施例2～9、比較実施例2～3

実施例1におけるPETチップとTHV500Gチップとの配合量を表1記載のように変更したこと以外は実施例1と同様に行なって得たモノフィラメントの結果を表1に併示する。

【0060】比較実施例4

実施例2におけるTHV500Gチップをエチレン・テトラフルオロエチレンランダム共重合体（ダイキン工業（株）製品、ネオフロンTMEP-521、以下、EP-521という）に変更したこと以外は実施例2と同様に行なって得たモノフィラメントの結果を表1に併示する。

【0061】実施例10～11

実施例1におけるTHV500Gチップを、4フッ化エチレン約50モル%、6フッ化プロピレン約20モル%およびフッ化ビニリデン約30モル%からなる共重合体（THVTM400G（住友スリーエム（株）製品）、融点約155℃、265℃荷重5KgにおけるMFR約10g/10分）（以下、THV400Gという）に変更したこと（実施例10）以外は実施例1と同様に行なって得たモノフィラメントの結果を表1に併示する。同様に4フッ化エチレン約40モル%、6フッ化プロピレン約20モル%およびフッ化ビニリデン約40モル%からなる共重合体（THVTM200G（住友スリーエム（株）製品）、融点約120℃、265℃荷重5KgにおけるMFR約20g/10分）（以下、THV200Gという）に変更したこと（実施例10）以外は実施例1と同様に行なって得たモノフィラメントの結果を表1に併示する。

【0062】

【表1】

No.	ポリマ組成			モノフィラメントの特性			
	PET (重量%)	芳香系三元共重合体		強度 (g/d)	接触角 (°)		防汚性 指数
		種類	量(重量%)		水	油	
比較実施例 1	100	—	—	5.30	74	0	(100)
比較実施例 2	99.95	THV500G	0.05	5.30	74	0	100
実施例 2	99.90	THV500G	0.10	5.29	78	7	83
実施例 3	99.70	THV500G	0.30	5.29	80	9	77
実施例 4	99.50	THV500G	0.50	5.28	82	13	69
実施例 5	96	THV500G	4	5.21	88	37	54
実施例 1	93	THV500G	7	5.14	92	43	51
実施例 6	90	THV500G	10	5.11	93	44	48
実施例 7	85	THV500G	15	5.08	94	44	48
実施例 8	75	THV500G	25	5.02	95	45	47
実施例 9	70	THV500G	30	4.01	95	45	47
比較実施例 3	60	THV500G	40	2.54	95	45	47
実施例 10	93	THV400G	7	5.08	91	43	52
実施例 11	93	THV200G	7	5.05	90	43	52
比較実施例 4	99.90	EP-521	0.10	5.28	76	0	98

以上の結果から、本発明のポリエステルモノフィラメントは撥水・撥油性と防汚性に優れ、十分な強度を有していることがわかる。

【0063】実施例 12～17、比較実施例 5

実施例 1 における、PETチップとTHV500Gチップとを1軸エクストルダに供給する際に、該1軸エクストルダの入り口で液体TICを表2に示す重量比となるように計量しながら供給したこと以外は、実施例 1 と同様に行なって扁平断面モノフィラメントを得た。このモノフィラメントの強伸度、接触角測定結果、防汚性指数、該モノフィラメント中の未反応カルボジイミド化合物（以下、未反応TICという）含有量、COOH末端基濃度および加水分解後の強力保持率等の特性を表2に示す。比較のために実施例 15 におけるTHV500Gチップを加えずに、THV500G相当量のPETチップを加えたこと以外は実施例 15 と同様にして得たモノフィラメントの結果を表2に併示する。

【0064】

【表2】

NO.	ポリマ組成			未反応TICの添加量		モノフィラメントの未反応TIC含有量	モノフィラメントの特性							
	PET (重量%)	芳香系三元共重合体		添加量 (wt%)	未反応TIC含有量 (wt%)	COOH未反応量 (eq/10 ⁶ g)	強度 (g/dl)	伸度 (%)	接触角 (°)		防汚性 指数	加水分解の加水分解率		
		種	類						量 (重量%)	水		テフロン	(%)	
													10日後	12日後
比較例15	100	-	-	1.45	0.226	2	5.32	34.0	7.4	0	100	88.6	71.7	
実施例12	93	THV500G	7	0.60	0.003	10	5.15	32.0	9.2	43	51	85.0	43.2	
実施例13	93	THV500G	7	0.75	0.005	7	5.15	32.0	9.2	43	51	86.1	66.5	
実施例14	93	THV500G	7	0.85	0.011	4	5.14	31.9	9.2	43	51	87.2	68.9	
実施例15	93	THV500G	7	1.45	0.230	1	5.14	31.8	9.2	43	51	88.9	73.8	
実施例16	93	THV500G	7	3.00	1.190	0	5.10	31.3	9.2	43	51	90.2	74.6	
実施例17	93	THV500G	7	3.50	1.488	1	4.79	30.9	9.2	43	51	91.5	76.2	

以上の結果から、本発明のポリエステル組成物の好ましい形態例であるモノフィラメントが未反応 TIC を 0.005~1.5 重量%含有すると、優れた防汚性と十分な強伸度に加えて、優れた耐加水分解性を兼ね備えているものであることと、該モノフィラメントの未反応 TIC 含有量が 0.01~1.2 重量%であると、防汚性と耐加水分解性と強伸度とのバランスが一層優れたものであることがわかる。

【0065】実施例 18、比較実施例 6

工業用織物としての適性を評価するために、実施例 1 で得たモノフィラメントを経糸および緯糸に用いて平織物を作成した。この平織物の一部を切り取り、前記した汚染液に浸漬した後、100℃で30分間乾燥して汚れた平織物の重量を測定した。この汚れキャンバスを中性界面活性剤 0.5 重量%を含有する水中で超音波洗浄を3分間行ない、水洗後乾燥して洗浄後の平織物の重量を測定

した。洗浄前後の重量差から求めた汚れ付着量は 0.7 重量%であった。(実施例 18)

比較のために実施例 18 におけるモノフィラメントを比較実施例 1 で得たモノフィラメントに変更したこと以外は実施例 18 と同様に行なった場合の汚れ付着量は 2.1 重量%であった。(比較実施例 7)

この結果から、本発明のモノフィラメントを用いた工業用織物は防汚性に優れるものであることがわかる。

【0066】実施例 19

実施例 15 におけるモノフィラメントの紡糸に用いた扁平断面糸用口金を円形断面糸用口金に変更して、直径 0.46mm の円形断面を有するモノフィラメントを製造した。

【0067】この円形断面モノフィラメントを緯糸に用い、実施例 15 で得た扁平断面を有するモノフィラメントを経糸に用いて抄紙ドライヤー用綾織キャンバス（以下、キャンバスという）を作成した。このキャンバスを中性紙抄紙機のドライヤーに装着し、140℃で8か月間、紙の乾燥に使用した後、キャンバスを取り外した。この使用後のキャンバスにおける経糸の、使用前のキャンバスにおける経糸の強力に対する強力残存率は 74% であった。また、この使用後のキャンバスの一部を切り取り重量を測定後、中性界面活性剤 0.5 重量%を含有する水中で超音波洗浄を3分間行ない、水洗後乾燥して洗浄後の平織物の重量を測定する方法で求めた汚れ付着率は 1.1 重量%であった。

【0068】比較実施例 7

比較実施例 4 におけるモノフィラメントの紡糸に用いた扁平断面糸用口金を円形断面糸用口金に変更して、直径 0.46mm の円形断面を有するモノフィラメントを製造した。この円形断面モノフィラメントを緯糸に用い、比較実施例 4 で得た扁平断面を有するモノフィラメントを経糸に用いてキャンバスを作成した。このキャンバスを中性紙抄紙機のドライヤーに装着し、140℃で8か月間紙の乾燥に使用した後、キャンバスを取り外した。この使用後のキャンバスにおける経糸の、使用前のキャンバスにおける経糸の強力に対する強力残存率は 70% であった。また、この使用後のキャンバスの一部を切り取り重量を測定後、中性界面活性剤 0.5 重量%を含有する水中で超音波洗浄を3分間行ない、水洗後乾燥して洗浄後の平織物の重量を測定する方法で求めた汚れ付着率は 3.5 重量%であった。

【0069】以上の結果から、本発明の抄紙ドライヤーキャンバスは、優れた耐加水分解性と防汚性とを兼ね備えたものであることがわかる。

【0070】実施例 20~22、比較実施例 8

極限粘度 0.65 の PET チップを準備した。この PET チップと THV500G チップ、THV400G、THV200G とを第3表に示す重量比で混合してエクストルダ型紡糸機に供給し、290℃のポリマ温度で、

0. 3mmφ×16孔数の紡糸口金より紡出させ、速度800m/分で巻き取った。次いで延伸温度120℃、延伸倍率3.5倍で延伸し、75D/16フィラメントの延伸糸を得た。この延伸糸を緯糸に用いてタフタに製

織した。このタフタの汚染・洗浄性評価結果を表3に示す。

【0071】

【表3】

No.	ポリマ組成			マルチフィラメント製タフタの汚染・洗浄性	
	PET (重量%)	弗素系三元共重合体		(汚れの等級)	
		種類	量(重量%)	汚染	洗浄
比較実施例8	100	—	—	1	3
実施例20	93	THV500G	7	2	4~5
実施例21	93	THV400G	7	2	4
実施例22	93	THV200G	7	2	4

以上の結果から、本発明のマルチフィラメントは、優れた防汚性を有するものであることがわかる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 2 1 F 1/10

D 2 1 F 1/10

7/08

7/08

A

//(C O 8 L 67/02

27:12)

(72) 発明者 堀井 慶

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

(72) 発明者 岩間 忠則

愛知県岡崎市昭和町字河原1番地 東レ・モノフィラメント株式会社